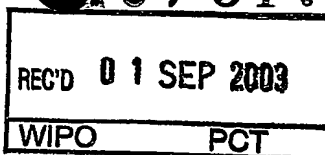


PCT/FR03/01818
10/517875

13 DEC 2004

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 17 JUIN 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ
PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

BEST AVAILABLE COPY

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE
26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 322301

Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES
DATE

LIEU

17 JUIN 2002

75 INPI PARIS

N° D'ENREGISTREMENT

0207433

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE

17 JUIN 2002

PAR L'INPI

Vos références pour ce dossier

(facultatif) BFF020081

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

CABINET PLASSERAUD

84, rue d'Amsterdam
75440 PARIS CEDEX 09

Confirmation d'un dépôt par télécopie

☐ N° attribué par l'INPI à la télécopie

2 NATURE DE LA DEMANDE

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande de brevet

☒

Demande de certificat d'utilité

☐

Demande divisionnaire

☐

Demande de brevet initiale

N°

Date

ou demande de certificat d'utilité initiale

N°

Date

Transformation d'une demande de

brevet européen *Demande de brevet initiale*

☐

N°

Date

3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

ACCUMULATEUR AU LITHIUM

4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ

OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE

LA DATE DE DÉPÔT D'UNE

DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

☐ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

5 DEMANDEUR

☐ S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

Nom ou dénomination sociale

ELECTRICITE DE FRANCE Service National

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

ETABLISSEMENT PUBLIC A CARACTERE INDUSTRIEL ET COMMERCIAL

552081317

Adresse

Rue

22-30, avenue de Wagram 75008 PARIS

Code postal et ville

Pays

FRANCE


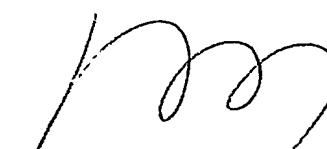
Française

Nationalité

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

REMISE DES PIÈCES DATE LIEU N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI 17 JUIN 2002 75 INPI PARIS 0207433	DB 540 W 300301
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		BFF020081	
6 MANDATAIRE Nom Prénom Cabinet ou Société N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel Adresse Rue Code postal et ville N° de téléphone <i>(facultatif)</i> N° de télécopie <i>(facultatif)</i> Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		Cabinet PLASSERAUD 84, rue d'Amsterdam L75009 PARIS	
7 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE Établissement immédiat ou établissement différé		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation) <input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence)</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Cyra NARGOLWALLA 98-0506		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI  	

ACCUMULATEUR AU LITHIUM

L'invention concerne un accumulateur électrochimique au lithium comprenant au moins une
5 électrode positive (ou cathode), au moins un électrolyte liquide comprenant au moins un sel de lithium, et au moins une électrode négative (ou anode). L'invention concerne aussi le procédé de fabrication et l'utilisation d'un tel accumulateur.

10 L'extraordinaire essor du marché des appareils électroniques portables suscite en amont une émulation de plus en plus importante dans le domaine des batteries rechargeables ou accumulateurs. Outre le téléphone mobile qui connaît un développement fulgurant, les ventes
15 des ordinateurs portables, avec une progression de 20% par an, impliquent de nouvelles exigences quant aux performances de leurs alimentations. A cela s'ajoute aussi l'expansion du marché des caméscopes, des appareils photos numériques, des baladeurs CD, des outils sans fils
20 et de nombreux jouets qui requièrent de plus en plus souvent des batteries rechargeables. Enfin, il est probable que le XXIème siècle verra un développement considérable du véhicule électrique, dont l'émergence résulte de la réglementation internationale de plus en
25 plus sévère quant aux émissions toxiques des moteurs thermiques.

Bien que le marché des accumulateurs soit de nos jours très attractif, il est cependant important de faire le bon choix afin de pouvoir se positionner pour la
30 nouvelle génération d'appareils électroniques. En réalité, ce sont les progrès au niveau de l'électronique

qui dictent le cahier des charges pour les accumulateurs de demain. Aux demandes d'accumulateurs plus autonomes s'est ajouté ces dernières années, en raison de la miniaturisation, le désir d'avoir des accumulateurs plus minces et flexibles. La technologie polymère sec ainsi que la technologie polymère Li-ion peuvent apporter cette flexibilité. Cependant, la première technologie ne peut opérer qu'à des températures supérieures à 60°C et n'est donc pas vouée à des applications portables. Quant à la seconde technologie, elle pénètre actuellement le marché du portable aux dépens, tout de même, d'une perte en énergie associée à l'utilisation du carbone plutôt que du lithium.

Les accumulateurs à ions lithium utilisent des membranes gélifiées de haute tenue mécanique à base de polymères fluorés, par exemple du PVDF (Fluorure de Polyvinylidène), qui ne sont cependant pas compatibles avec le Li métal (réaction de dimérisation à l'interface). Cependant, outre des problèmes de dendrite, d'autres verrous technologiques concernant la compatibilité des polymères avec du Li métal restent à lever. En effet la technologie polymère sec utilise du POE (Poly Oxyde d'Ethylène), et la gélification de ce polymère, bien que possible, conduit à une membrane qui adhère bien au Li mais de faible tenue mécanique et par conséquent peu manufacturable. Pour pallier à ces difficultés, il a été envisagé de mélanger les deux polymères POE et PVDF-HFP ((fluorure de polyvinylidène)-co-(hexafluoro propylène)) ensemble de façon à cumuler les propriétés d'adhésion et de tenue mécanique. Ainsi, le brevet US-A-6.165.645 décrit un électrolyte gélifié

pour accumulateur lithium polymère, qui comprend un alliage de polymères et une solution électrolytique organique. Un tel alliage comprend un polymère difficilement soluble dans la solution électrolytique, par exemple du PVDF, et un autre polymère soluble dans ladite solution, par exemple du POE. Cependant l'accumulateur utilisant la technologie telle que décrite dans le brevet US-A-6.165.645 souffre de problèmes de cyclabilité associés à la formation de dendrites de lithium.

Les inventeurs ont trouvé que, grâce à l'accumulateur selon l'invention, il est possible d'optimiser l'utilisation d'une couche de séparateur plastifié, appelé SP, comprenant au moins un polymère plastifiable, appelé PP, faiblement solvaté par l'électrolyte liquide, et d'une couche de séparateur gélifié, appelé SG, comprenant au moins un polymère gélifiable, appelé PG, gélifié en majeure partie par l'électrolyte liquide.

Par « polymère plastifiable », on entend selon l'invention un polymère pouvant être plastifié par mise en contact avec l'électrolyte liquide, c'est-à-dire ayant une faible affinité pour l'électrolyte liquide. Par « couche de séparateur plastifié », on entend selon l'invention une couche d'un séparateur comprenant en majeure partie au moins un polymère plastifié. Une telle couche est généralement telle que la tenue mécanique de la couche de polymère plastifiable est conservée après mise en contact avec l'électrolyte liquide, c'est-à-dire après formation de la couche de polymère plastifié.

Par « polymère gélifiable », on entend selon l'invention un polymère pouvant être gélifié par mise en contact avec l'électrolyte liquide, c'est-à-dire ayant une forte affinité pour l'électrolyte liquide. Par

5 « couche de séparateur gélifié », on entend selon l'invention une couche d'un séparateur comprenant en majeure partie au moins un polymère gélifié. Une telle couche est généralement telle que la tenue mécanique de la couche de polymère gélifiable est perdue après mise en
10 contact avec l'électrolyte liquide, c'est-à-dire après formation du gel qu'est le polymère gélifié.

L'accumulateur selon l'invention est un accumulateur électrochimique au lithium comprenant au moins une électrode positive (ou cathode), au moins un
15 électrolyte liquide comprenant au moins un sel de lithium, et au moins une électrode négative (ou anode), ledit accumulateur étant caractérisé en ce qu'il comprend au moins une couche d'un séparateur gélifié, SG, comprenant au moins un polymère PG, gélifiable par de
20 l'électrolyte liquide, qui est au moins en partie, de préférence pratiquement totalement, gélifié par l'électrolyte liquide, en contact avec l'électrode négative, et en ce qu'il comprend au moins une couche d'un séparateur plastifié, SP, comprenant au moins un
25 polymère PP, plastifiable par l'électrolyte liquide, qui est au moins en partie, de préférence pratiquement totalement, plastifié par l'électrolyte liquide, en contact au moins en partie, de préférence pratiquement totalement, avec la couche de séparateur SG.

30 L'accumulateur selon l'invention comprend ainsi au moins une alternance d'électrode positive, de séparateur

et d'électrode négative, ou cellule. Selon l'invention, l'accumulateur peut comprendre plusieurs de ces alternances ou cellules.

Avantageusement, le contact entre l'électrode négative et la couche de séparateur SG, grâce aux propriétés physiques de la « glue » que forme le polymère PG gélifié par l'électrolyte liquide, assure une adhésion aussi bien qu'une interface de qualité. De plus, la présence de polymère PP permet d'assurer la tenue mécanique du séparateur SP. Par « séparateur » on entend selon l'invention un moyen physique pour séparer les deux électrodes, c'est-à-dire un moyen physique pour éviter le contact entre l'électrode négative et l'électrode positive, tout en permettant le passage des espèces ioniques nécessaires au fonctionnement de l'accumulateur.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la couche de séparateur SP est en contact au moins en partie, de préférence pratiquement totalement, avec l'électrode positive. Dans un tel cas on parle de séparateur bicouche. Ainsi, dans ce cas, de préférence, ledit accumulateur comprend, de l'électrode positive à l'électrode négative, une double couche constituée d'une couche de séparateur SP et d'une couche de séparateur SG.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, l'accumulateur comprend, de plus, une autre couche de séparateur SG, appelée SGa, au moins en partie, de préférence pratiquement totalement, entre l'électrode positive et la couche de séparateur SP. Pour simplifier, quand on parle dans la suite du texte de propriétés ou nature de la couche de séparateur SG, cela concerne aussi bien sûr la couche de séparateur SGa. Dans un tel cas on

parle de séparateur tri couche. Ainsi, dans ce cas, de préférence, ledit accumulateur comprend, de l'électrode positive à l'électrode négative, une triple couche constituée d'une couche de séparateur SGa, d'une couche de séparateur SP et d'une couche de séparateur SG.

Le polymère PP est généralement choisi dans le groupe formé par le fluorure de polyvinylidène PVDF, le polystyrène PS, le poly chlorure de vinyle PVC, le polycarbonate PC, l'éthylène propylène diène monomère EPDM, et leurs dérivés. Par « dérivés » on entend tout co-polymère ou polymère réticulé obtenu à partir d'un de ces polymères. De préférence le polymère PP est choisi dans le groupe formé par le fluorure de polyvinylidène PVDF et les (fluorure de polyvinylidène)-co-(hexafluoro propylène) PVDF-HFP comprenant généralement de 0 (exclu) à 30%, de préférence de 4 à 12%, en moles, de HFP. De façon encore plus préférée, le polymère PP est un PVDF-HFP comprenant généralement de 0 (exclu) à 30%, de préférence de 4 à 12%, en moles, de HFP.

Le polymère PG est généralement choisi dans le groupe formé par le polyméthacrylate de méthyle PMMA, le polyoxyde d'éthylène POE et le poly acrylo nitrile PAN, et leurs dérivés tels que par exemple les copolymères de polyoxyde d'éthylène réticulés comprenant généralement au moins un motif choisi dans le groupe formé par les motifs d'épichloridrine, les motifs d'oxyde de propylène et les motifs d'allyl glycidyl éther. De préférence le polymère PG est le POE.

L'électrode positive comprend de préférence du carbone, de la matière active, du polymère PP et éventuellement au moins un plastifiant. Par

« plastifiant » on entend un liquide organique ou un oligomère ayant une faible affinité pour le polymère PP. Un tel plastifiant permet la création au sein du polymère PP de pores qu'il occupe. De préférence, de tels pores
5 peuvent, être libérés par un passage dans un bain d'un non solvant du polymère PP, ou par toute autre méthode connue de l'homme du métier pour permettre l'extraction du plastifiant sans modifier la structure du polymère PP. Avantageusement, lors du fonctionnement de l'accumulateur
10 au lithium, de tels pores sont occupés par de l'électrolyte liquide, qui participe aux réactions électrochimiques au sein de l'électrode positive.

De façon plus générale, l'électrode positive peut comprendre au moins un oxyde de métal de transition
15 (élément des groupes de la Classification Périodique des Eléments) capable d'intercaler et de désintercaler du lithium de manière réversible, par exemple choisi dans le groupe formé par LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiV_3O_8 , V_2O_5 , V_6O_{13} , LiFePO_4 et Li_xMnO_2 ($0 < x < 0,5$). L'électrode positive
20 comprend généralement en outre un collecteur de courant, par exemple de l'aluminium.

L'électrode négative est de préférence à base de lithium métal, c'est-à-dire qu'elle comprend principalement du lithium métal. Mais de façon plus
25 générale, l'électrode négative peut comprendre du lithium métallique, un alliage de lithium, et du carbone ou un composé inorganique capable d'intercaler et de désintercaler du lithium de manière réversible. L'électrode négative peut aussi comprendre un collecteur
30 de courant, par exemple du cuivre.

L'électrolyte liquide comprend généralement au moins un sel de lithium tel que par exemple les sels choisis dans le groupe formé par LiCF_3SO_3 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiPF_6 , et LiBF_4 .

5 Le plastifiant éventuellement présent est généralement choisi dans le groupe formé par les oligomères de POE, le Di Butyl Phtalate (DBP) et le carbonate de propylène (CP).

10 L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un accumulateur électrochimique au lithium comprenant au moins une électrode positive (ou cathode), au moins un électrolyte liquide comprenant au moins un sel de lithium, et au moins une électrode négative (ou anode) comprenant un assemblage d'au moins une couche de
15 séparateur gélifié, SG, comprenant au moins un polymère PG, gélifiable par l'électrolyte liquide, sur l'électrode négative, d'au moins une couche de séparateur plastifié, SP, comprenant au moins un polymère PP, plastifiable par l'électrolyte liquide, sur ladite couche de séparateur
20 SG, éventuellement d'au moins une autre couche de séparateur gélifié SG, appelée SGa, comprenant au moins un polymère PG, sur ladite couche de séparateur SP, l'ensemble de ces deux ou trois couches constituant un séparateur entre l'électrode négative et l'électrode
25 positive, un assemblage dudit séparateur sur l'électrode positive, une imprégnation dudit séparateur par de l'électrolyte liquide.

Dans un mode de réalisation du procédé selon l'invention, l'électrode positive est généralement
30 fabriquée en solution à partir de polymère PP, de carbone, de matière active, de plastifiant et de solvant.

Dans un autre mode de réalisation du procédé selon l'invention, l'électrode positive est généralement fabriquée par extrusion à partir de polymère PP, de carbone, de matière active et de plastifiant.

5 Dans un mode de réalisation du procédé selon l'invention, la couche de séparateur SP est généralement fabriquée en solution à partir de polymère PP, de plastifiant et de solvant.

10 Dans un autre mode de réalisation du procédé selon l'invention, la couche de séparateur SP est généralement fabriquée par extrusion à partir de polymère PP, de plastifiant ou d'électrolyte liquide.

15 Dans un mode de réalisation du procédé selon l'invention, la couche de séparateur SG est généralement fabriquée en solution à partir de polymère PG, de solvant et éventuellement de plastifiant.

20 Dans un autre mode de réalisation du procédé selon l'invention, la couche de séparateur SG est généralement fabriquée par extrusion à partir de polymère PG et éventuellement de plastifiant ou d'électrolyte liquide.

De préférence, le polymère PP est généralement chargé en au moins un composé minéral, par exemple choisi dans le groupe formé par MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , $BaTiO_3$, et les sels de lithium tel que $LiAlO_2$ ou LiI .

25 De manière préférée, le polymère PG est généralement chargé en au moins un composé minéral, par exemple choisi dans le groupe formé par MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , $BaTiO_3$, et les sels de lithium tel que $LiAlO_2$ ou LiI .

30 Dans un mode de réalisation, l'assemblage des deux ou trois couches SP ou SG en un séparateur se fait par laminage ou calandrage à chaud. Par laminage on entend le

passage des couches entre deux rouleaux dont l'écartement est maintenu constant. Par calandrage on entend le passage des couches entre deux rouleaux, la pression appliquée par les deux rouleaux étant constante. Par laminage ou calandrage à chaud, on entend à une température généralement comprise entre 50 et 140°C, par exemple égale à environ 130°C. La pression exercée par les rouleaux est généralement comprise entre environ 5 et environ 30 psi, c'est-à-dire entre environ 0,035 et environ 0,21 MPa, et par exemple égale à environ 20 psi (soit environ 0,14 MPa).

Dans un autre mode de préparation, lesdites couches forment un séparateur tri couche que l'on obtient en passant la couche de séparateur SP en solution de polymère PG, ou dans une solution d'électrolyte liquide dans lequel le polymère PG est mis en solution.

Dans un autre mode de préparation, lesdites couches forment un séparateur bicouche que l'on obtient en passant une couche de séparateur SP préalablement assemblée avec l'électrode positive, en solution de polymère PG, ou dans une solution d'électrolyte liquide dans lequel le polymère PG est mis en solution.

L'électrode positive et le séparateur sont généralement assemblés par laminage ou calandrage à chaud pour former un complexe plastique.

De plus, le ou les plastifiant(s) éventuellement présent(s) dans l'assemblage de l'électrode positive et du séparateur est (sont) généralement évacué(s) par lavage ou extraction sous vide de façon à obtenir un assemblage pratiquement exempt de plastifiant.

L'assemblage du séparateur et de l'électrode positive, de préférence pratiquement exempt de plastifiant, est généralement mis en contact avec l'électrode négative par une étape de laminage ou de calandrage éventuellement à chaud.

Le polymère PP, le polymère PG, l'électrode positive, l'électrode négative, l'électrolyte liquide et le plastifiant sont généralement, dans le cadre du procédé selon l'invention, choisis de la même façon que précédemment explicité dans le cas de l'accumulateur selon l'invention.

L'invention concerne enfin l'utilisation d'un accumulateur tel que décrit précédemment ou fabriqué selon le procédé tel que décrit précédemment pour véhicule hybride, véhicule électrique, application stationnaire (i.e. le secours électrique assuré par une batterie dans le cas d'une panne du réseau électrique) ou équipement portable.

L'invention sera mieux comprise et d'autres caractéristiques et avantages apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre, donnée à titre non limitatif, par référence aux figures 1 à 7.

La figure 1 représente une coupe schématique d'un accumulateur à séparateur bicouche selon l'invention.

La figure 2 représente une coupe schématique d'un accumulateur comparatif selon l'art antérieur.

La figure 3 représente le pourcentage de la capacité restituée (C en %) par rapport au nombre de cycles (N), avec l'accumulateur selon l'invention de la figure 1 et avec l'accumulateur selon l'art antérieur de la figure 2, en régime lent.

La figure 4 représente le pourcentage de la capacité restituée (C en %) par rapport au nombre de cycles (N), avec l'accumulateur selon l'invention de la figure 1, en régime rapide.

5 La figure 5 représente une coupe schématique d'un accumulateur selon l'invention.

La figure 6 représente le pourcentage de la capacité restituée (C en %) par rapport au nombre de cycles (N), avec un accumulateur selon l'invention de la figure 5.

10 La figure 7 représente une coupe schématique d'un accumulateur à séparateur tri couche selon l'invention.

La figure 1 représente une coupe schématique d'un accumulateur 10 à séparateur bicouche (3,4) selon
15 l'invention. L'accumulateur 10 comprend un collecteur 1 d'électrode négative par exemple en cuivre, une électrode négative 2 (partie active) qui est par exemple une couche de Li métal, une couche 3 qui est constituée par exemple d'une couche de POE, une couche 4 qui est constituée par
20 exemple d'une couche de PVDF-HFP comprenant 12% molaire de HFP, une couche 5 (partie active de l'électrode positive), et un collecteur 6 de courant d'électrode positive par exemple en aluminium. La présence du collecteur 1 n'est pas obligatoire ; c'est pourquoi ce
25 collecteur 1 a été représenté par des pointillés.

La figure 2 représente une coupe schématique d'un accumulateur 11 comparatif selon l'art antérieur, qui reprend tous les éléments de la figure 1 dans le cas de la présence d'un collecteur 1, à l'exception de la couche
30 3.

La figure 3 est commentée ci-après dans l'exemple 1.

Jacomex, par exemple Jacomex BS531NMT4, garantissant un taux d'humidité inférieur à 1 ppm et remplie de gaz inerte (argon) pour être de nouveau imbibée par un électrolyte liquide. Celui-ci remplit les pores laissés vacants par le plastifiant et gélifie le POE. La membrane (3,4,5,6) ainsi obtenue est finalement déposée sur l'électrode négative 2 Li métal préalablement laminée à chaud avec une grille 1 de cuivre comme collecteur de courant. Il est important de noter que l'interface Li/électrolyte se fait de façon in situ via la formation d'un gel lors de la mise en contact de la couche POE avec l'électrolyte liquide. L'ensemble est alors scellé de façon hermétique dans un sac plastique à base d'aluminium (du type « blue bag » de Shield Pack) pour être testé électrochimiquement.

Selon l'invention, on peut noter pour la fabrication du séparateur (3,4) (PVDF-HFP/POE), il est aussi possible de procéder autrement, à savoir de procéder :

- Au passage de la membrane PVDF-HFP dans une solution acétonitrile POE de façon à laisser une fine pellicule en surface ou au recouvrement par exemple par pinceau de ladite fine pellicule (voir exemple 3),
- Au passage de la membrane PVDF-HFP dans un électrolyte liquide dans lequel est déjà mis en solution une certaine quantité de POE (voir exemple 4).

Exemple 1 : cyclage d'un accumulateur en régime lent

Selon les conditions de montage décrites ci-dessus,
5 un accumulateur utilisant une électrode positive (5,6) à
base de LiV_3O_8 , un séparateur PVDF-HFP/POE (3,4)
constitué des deux couches 3 et 4, ainsi qu'une électrode
négative (1,2) en lithium métallique, est cyclée galvano-
statiquement entre 3,5 et 2 volts à un régime équivalent
10 à l'insertion d'un ion lithium en 5 heures. L'électrolyte
liquide utilisé est un mélange de carbonate d'éthylène et
de carbonate de Propylène dans un rapport 1 :1 en masse
et du sel de lithium connu sous le nom LiTFSI (pour
Lithium TriFluorométhaneSulfonImide) (en fait du sel
15 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ vendu sous le nom commercial Fluorad™ HQ-115
par la société 3M) dans une concentration de 1 mole par
litre de solvant. La figure 3 représente le pourcentage
de la capacité restituée (C en %) par rapport au nombre
de cycles (N), grâce aux courbes 7 et 8. La courbe 7
20 représente la courbe obtenue avec un accumulateur 10
selon l'invention tel que représenté schématiquement sur
la figure 1. La courbe 8 représente la courbe obtenue
avec un accumulateur 11 comparatif tel que représenté
schématiquement sur la figure 2. La comparaison entre les
25 deux courbes 7 et 8 montre que l'intercalation d'une
couche POE gélifié entre l'anode en lithium métallique et
le séparateur à base de PVDF-HFP, permet à un
accumulateur de faire plus de 120 cycles tout en gardant
une capacité supérieure à 80% de sa capacité initiale
30 (critère de fin de vie pour les accumulateurs
industriels).

Exemple 2 : cyclage d'un accumulateur selon l'exemple 1 en régime rapide

5

Afin de se rapprocher des exigences des industriels en terme de régime de cyclage, l'accumulateur 10 représenté sur la figure 1 a subi le programme de test électrochimique suivant :

- 10 • Un premier cycle comprenant une décharge à $-0,2\text{mAh/cm}^2$ et une charge à $0,1\text{mAh/cm}^2$
- Les autres cycles comprennent une décharge de l'accumulateur en 2 heures (C/2), ainsi qu'une charge en 10 heures (C/10).

15 Dans les deux cas, les tensions limites sont 3,3V et 2V.

 La figure 4 représente le pourcentage de la capacité restituée (C en %) par rapport au nombre de cycles (N). La courbe 9 représente la courbe obtenue avec un

20 accumulateur selon l'invention tel que représenté schématiquement sur la figure 1. Lors de ces tests, la technique de mise en œuvre de l'accumulateur 10 est la même que dans l'exemple précédent.

25 Malgré un régime de décharge élevé, on constate que l'accumulateur selon l'invention utilisant une couche de POE (totalement gélifié après mise en contact avec l'électrolyte liquide) entre le lithium et le séparateur à base de PVDF-HFP, est capable de restituer plus de 80% de sa capacité initiale durant 350 cycles.

30

Exemple 3 : accumulateur construit à partir d'une membrane PVDF revêtue d'une solution de POE

Dans les deux exemples précédents, le POE est préparé sous forme de couche avant d'être mis en contact avec l'électrolyte liquide. Dans le présent exemple, afin d'éliminer avantageusement une étape dans le processus de fabrication, du POE est utilisé directement sous forme de gel. Pour cela, du POE est mis en présence d'un solvant (typiquement de l'acétonitrile) afin d'obtenir un gel. Un tel accumulateur est représenté schématiquement à la figure 5. A l'aide d'un pinceau, une fine couche de cette solution est étalée à la surface du lithium. Parallèlement, l'ensemble cathode / séparateur PVDF-HFP est imprégné d'électrolyte liquide. Le tout est assemblé pour former une batterie. Ainsi, le PEO est utilisé directement sous forme de gel.

Exemple 4 : accumulateur construit à partir d'une membrane PVDF imprégnée par un électrolyte liquide dans lequel se trouve mis en solution du POE.

Le même principe, exposé dans l'exemple 3, peut être transposé en utilisant l'électrolyte liquide (EC : PC : LiTFSI 1mol/L) comme solvant du PEO. Dans ce cas, le complexe cathode/séparateur PVDF-HFP est imbibé par le gel. Les conditions de cyclage de la batterie représentée sont les mêmes que dans l'exemple 2. L'accumulateur testé est représenté schématiquement à la figure 5.

La tenue en capacité est identique à celle obtenue dans les batteries utilisant une couche de PEO.

5 La figure 6 représente le pourcentage de la capacité restituée (C en %) par rapport au nombre N de cycles, d'un accumulateur 12 tel que représenté sur la figure 5. La courbe 18 représente la courbe obtenue avec un tel accumulateur 12 selon l'invention.

10 On constate que la tenue en capacité est identique à celle obtenue dans les accumulateurs selon l'invention utilisant une couche de POE.

REVENDICATIONS

1. Accumulateur électrochimique (10 ;12 ;14) au
5 lithium comprenant au moins une électrode positive (5,6),
au moins un électrolyte liquide comprenant au moins un
sel de lithium, et au moins une électrode négative (1,2),
ledit accumulateur (10 ;12 ;14) étant caractérisé en ce
qu'il comprend au moins une couche (3 ;13) d'un
10 séparateur gélifié, SG, comprenant au moins un polymère
PG, gélifiable par l'électrolyte liquide, qui est au
moins en partie gélifié par l'électrolyte liquide, en
contact avec l'électrode négative (1,2), et en ce qu'il
comprend au moins une couche (4) d'un séparateur
15 plastifié, SP, comprenant au moins un polymère PP,
plastifiable par l'électrolyte liquide, en contact au
moins en partie avec la couche (3 ;13) de séparateur SG.

2. Accumulateur selon la revendication 1 tel que
20 la couche (4) de séparateur SP est en contact au moins en
partie avec l'électrode positive (5,6).

3. Accumulateur selon la revendication 1
comprenant de plus une autre couche (15) de séparateur
25 SG, appelée SGa au moins en partie entre l'électrode
positive (5,6) et la couche (4) de séparateur SP.

4. Accumulateur selon l'une des revendications 1 à
3 dans lequel le polymère PP est choisi dans le groupe
30 formé par le fluorure de polyvinylidène PVDF, le
polystyrène PS, le poly chlorure de vinyle PVC, le

polycarbonate PC, l'éthylène propylène diène monomère EPDM, et leurs dérivés ; de préférence le polymère PP est choisi dans le groupe formé par les fluorures de polyvinylidène PVDF et les (fluorure de polyvinylidène)-co-(hexafluoro propylène) PVDF-HFP ; et de façon encore plus préférée le polymère PP est un PVDF-HFP.

5. Accumulateur selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel le polymère PG est choisi dans le groupe formé par le polyméthacrylate de méthyle PMMA, le polyoxyde d'éthylène POE et le poly acrylo nitrile PAN, et leurs dérivés, de préférence le polymère PG est le POE.

6. Accumulateur selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel l'électrode positive (5,6) comprend du carbone, de la matière active, du polymère PP et éventuellement au moins un plastifiant.

7. Procédé de fabrication d'un accumulateur électrochimique (10 ;12 ;14) au lithium comprenant au moins une électrode positive (5,6), au moins un électrolyte liquide comprenant au moins un sel de lithium, et au moins une électrode négative (1,2) comprenant un assemblage d'au moins une couche (3 ;13) de séparateur gélifié, SG, comprenant au moins un polymère PG, gélifiable par l'électrolyte liquide, sur l'électrode négative (1,2), d'au moins une couche (4) de séparateur plastifié, SP, comprenant au moins un polymère PP, plastifiable par l'électrolyte liquide, sur ladite couche de séparateur SG, éventuellement d'au moins une autre

couche (15) de séparateur gélifié SG, appelée SGa, comprenant au moins un polymère PG, sur ladite couche (4) de séparateur SP, l'ensemble de ces deux ou trois couches constituant un séparateur entre l'électrode négative (1,2) et l'électrode positive (5,6), un assemblage dudit séparateur sur l'électrode positive (5,6), une imprégnation dudit séparateur par l'électrolyte liquide.

8. Procédé selon la revendication 7 dans lequel l'électrode positive (5,6) est fabriquée en solution à partir de polymère PP, de carbone, de matière active, de plastifiant et de solvant.

9. Procédé selon la revendication 7 dans lequel l'électrode positive (5,6) est fabriquée par extrusion à partir de polymère PP, de carbone, de matière active et de plastifiant.

10. Procédé selon l'une des revendications 7 à 9 dans lequel la couche (4) de séparateur SP est fabriquée en solution à partir de polymère PP, de plastifiant et de solvant.

11. Procédé selon l'une des revendications 7 à 9 dans lequel la couche (4) de séparateur SP est fabriquée par extrusion à partir de polymère PP, de plastifiant ou d'électrolyte liquide.

12. Procédé selon l'une des revendications 7 à 11 dans lequel la couche (3 ; 13 ;15) de séparateur SG est

fabriquée en solution à partir de polymère PG, de solvant et éventuellement de plastifiant.

5 13. Procédé selon l'une des revendications 7 à 11 dans lequel la couche (3 ; 13 ; 15) de séparateur SG est fabriquée par extrusion à partir de polymère PG et éventuellement de plastifiant ou d'électrolyte liquide.

10 14. Procédé selon l'une des revendications 7 à 13 dans lequel le polymère PP est chargé en au moins un composé minéral choisi dans le groupe formé par MgO, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, BaTiO₃, LiI et LiAlO₂.

15 15. Procédé selon l'une des revendications 7 à 14 dans lequel le polymère PG est chargée en au moins un composé minéral choisi dans le groupe formé par MgO, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, BaTiO₃, LiI et LiAlO₂.

20 16. Procédé selon l'une des revendications 7 à 15 dans lequel l'assemblage des deux ou trois couches SP et SG en un séparateur se fait par laminage ou calandrage à chaud.

25 17. Procédé selon l'une des revendications 7 à 15 dans lequel lesdites couches forment un séparateur tri couche (3 ; 4 ; 15) que l'on obtient en passant la couche (4) de séparateur SP en solution de polymère PG, ou dans une solution d'électrolyte liquide dans lequel le polymère PG est mis en solution.

18. Procédé selon l'une des revendications 7 à 16 dans lequel lesdites couches forment un séparateur bicouche que l'on obtient en passant une couche (4) de séparateur SP préalablement assemblée avec l'électrode positive, en solution de polymère PG, ou dans une solution d'électrolyte liquide dans lequel le polymère PG est mis en solution.

19. Procédé selon l'une des revendications 7 à 18 dans lequel l'électrode positive (5,6) et le séparateur sont assemblés par laminage ou calandrage à chaud pour former un complexe plastique.

20. Procédé selon l'une des revendications 7 à 19 dans lequel le ou les plastifiant(s) éventuellement présent(s) dans l'assemblage de l'électrode positive (5,6) et du séparateur est (sont) évacué(s) par lavage ou extraction sous vide de façon à obtenir un assemblage pratiquement exempt de plastifiant.

20

21. Procédé selon l'une des revendications 7 à 20 dans lequel l'assemblage du séparateur et de l'électrode positive (5,6), de préférence pratiquement exempt de plastifiant, est mis en contact avec l'électrode négative (1,2) par une étape de laminage ou de calandrage.

25

22. Procédé selon l'une des revendications 7 à 21 dans lequel le plastifiant éventuellement présent est choisi dans le groupe formé par les oligomères de POE, le Di Butyl Phtalate (DBP) et le carbonate de propylène (CP).

30

23. Procédé selon l'une des revendications 7 à 22
dans lequel le polymère PP est choisi dans le groupe
formé par le fluorure de polyvinylidène PVDF et le
5 (fluorure de polyvinylidène)-co-(hexafluoro propylène)
PVDF-HFP, de préférence le polymère PP est le PVDF-HFP.

24. Procédé selon l'une des revendications 7 à 23
dans lequel le polymère PG est choisi dans le groupe
10 formé par le polyoxyde d'éthylène POE et le poly acrylo
nitrile PAN, et leurs dérivés, de préférence le polymère
PG est le POE.

25. Utilisation d'un accumulateur (10 ;12 ;14)
15 selon l'une des revendications 1 à 6 ou fabriqué selon le
procédé de l'une des revendications 7 à 24 pour véhicule
hybride, véhicule électrique, application stationnaire ou
équipement portable.

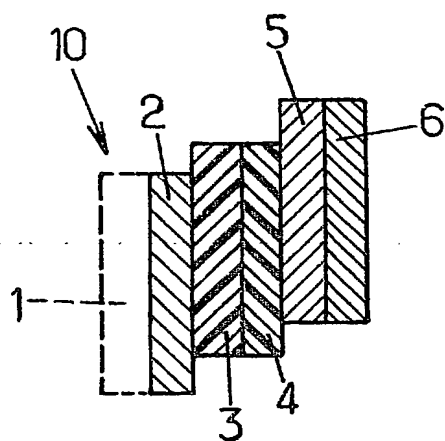


FIG. 1.

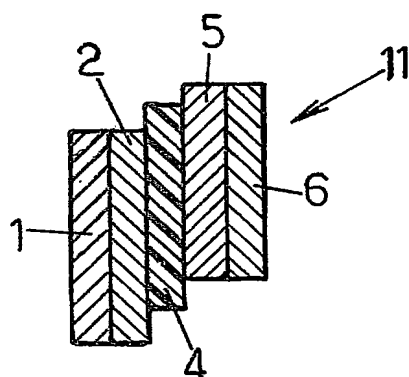


FIG. 2.

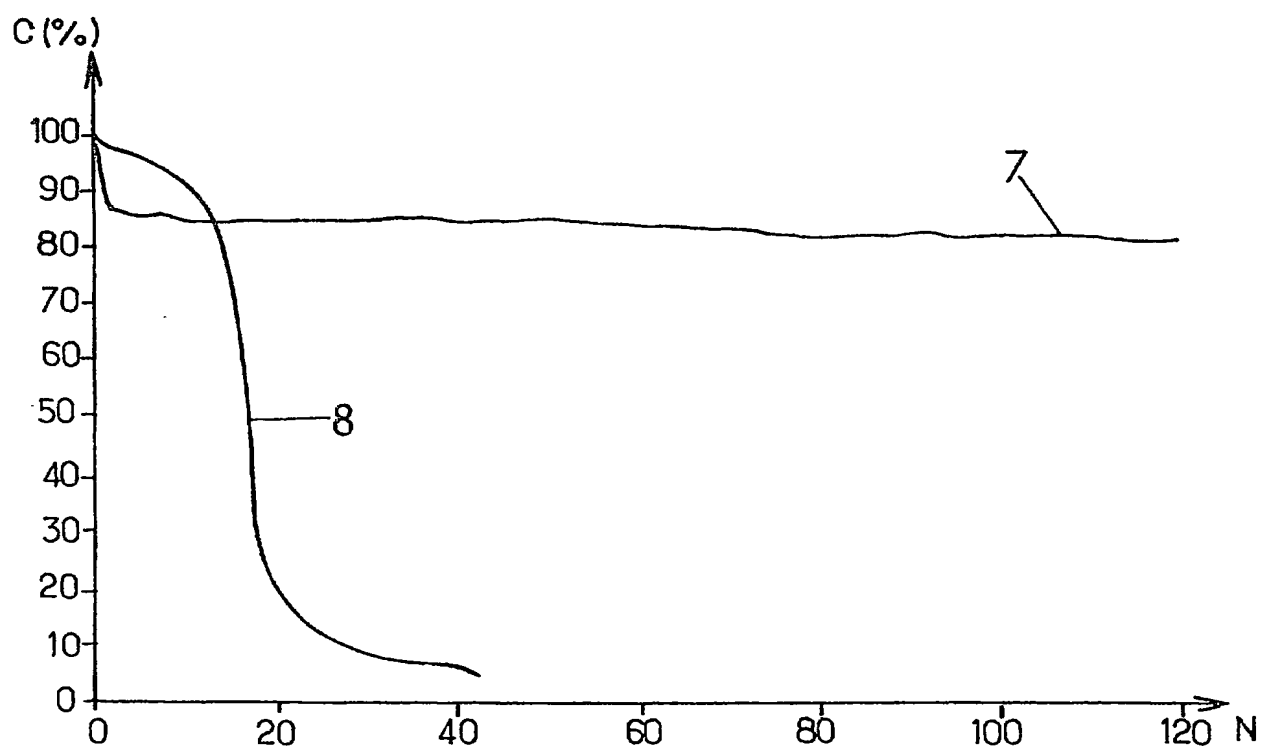


FIG. 3.

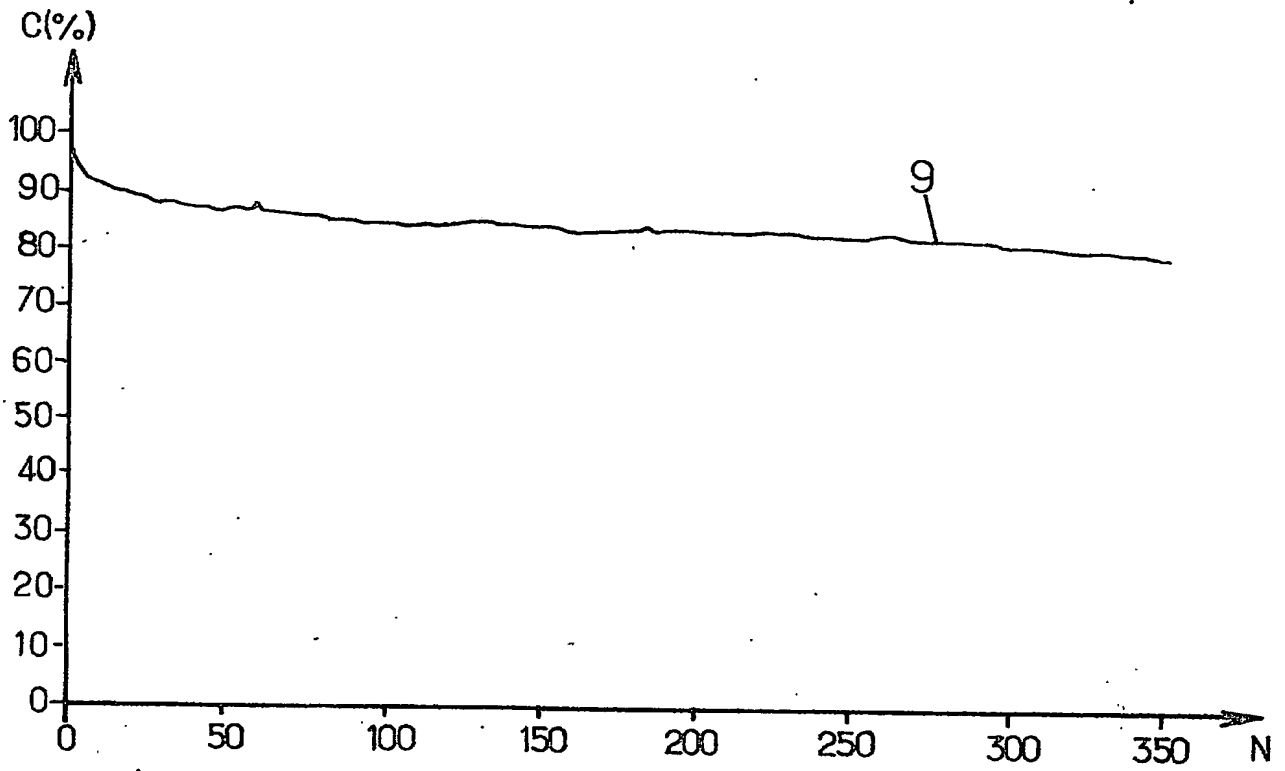


FIG.4.

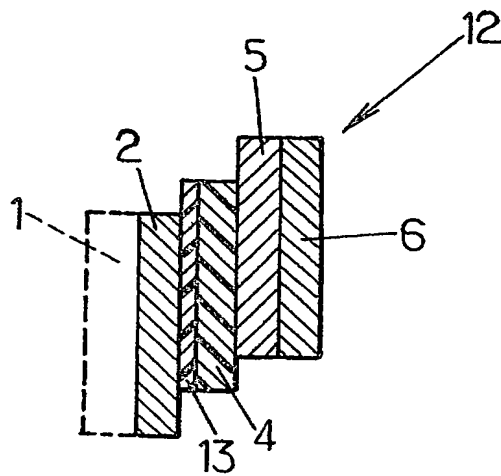


FIG.5.

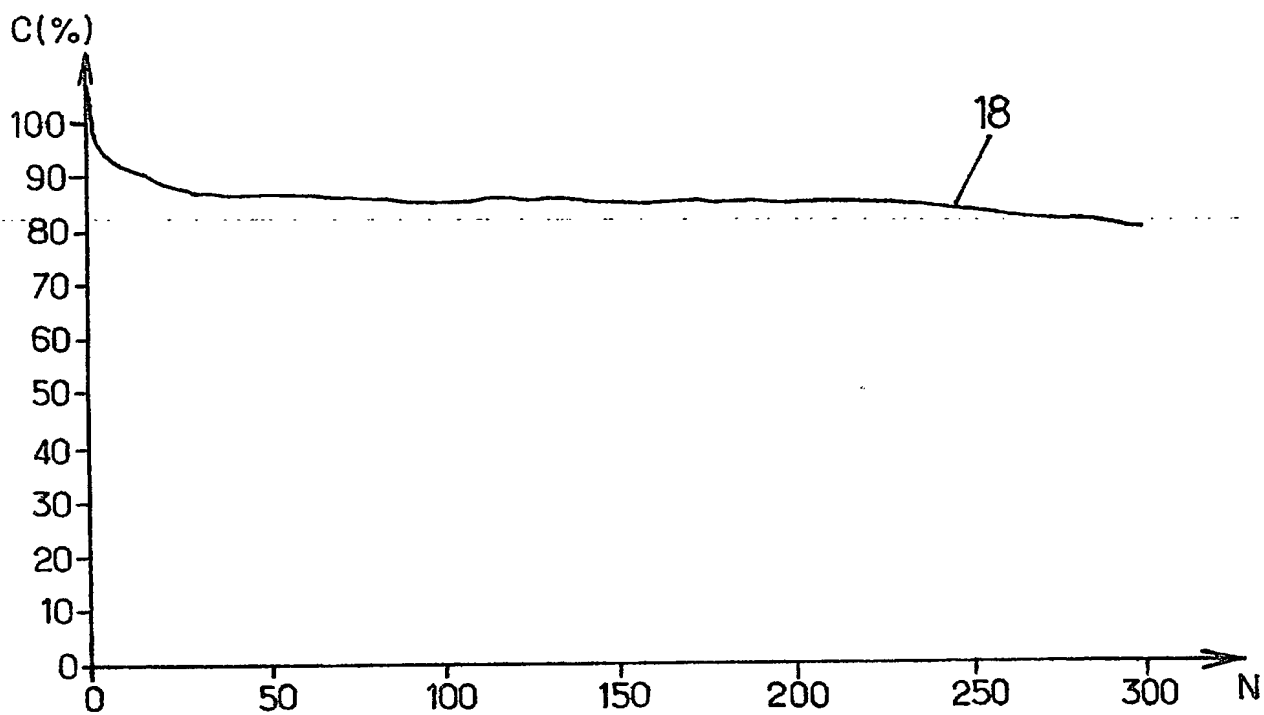


FIG.6.

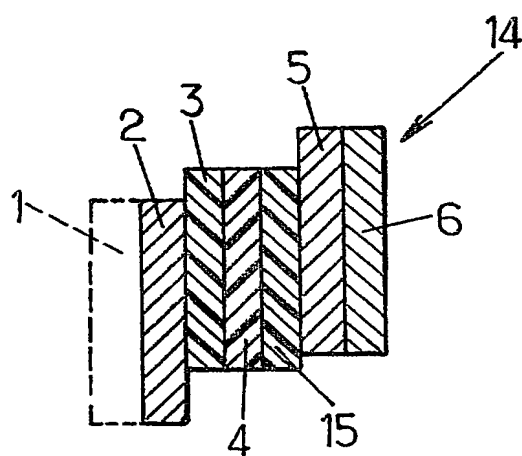


FIG.7.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54


DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 2.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

CB 113 W / 3C0301

Vos références pour ce dossier (facultatif)		BFF020081	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0207433	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
ACCUMULATEUR AU LITHIUM			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
ELECTRICITE DE FRANCE Service National			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		SANNIER Lucas	
Prénoms			
Adresse	Rue	75, rue des clairons, appt 19 80000 AMIENS FRANCE	
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		GRUGEON Sylvia	
Prénoms			
Adresse	Rue	3, rue du Tour de Ville 60960 FEUQUIERES FRANCE	
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		LASCAUD Stéphane	
Prénoms			
Adresse	Rue	25, rue des Sablons 77300 FONTAINEBLEAU FRANCE	
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		Le 17 juin 2002 CABINET PLASSERAUD Cyra NARGOLWALLA  98-0506	

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2.12.
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 253301

Vos références pour ce dossier

(facultatif)

BFF020081

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

ACCUMULATEUR AU LITHIUM

LE(S) DEMANDEUR(S) :

ELECTRICITE DE FRANCE Service National

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).

Nom		TARASCON Jean-Marie	
Prénoms			
Adresse	Rue	Résidence des Jardins de la Somme	20 Boulevard du
	Code postal et ville	Port, appt 45c80000 AMIENS	FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		Le 17 juin 2002 CABINET PLASSERAUD Cyra NARGOLWALLA 98-0506	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.